

## ВИЗНАЧЕННЯ СЕЛЕНУ В ОБ'ЄКТАХ ДОВКІЛЛЯ ЗА ДОПОМОГОЮ МЕТОДУ МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ З ІНДУКЦІЙНО ЗВ'ЯЗАНОЮ ПЛАЗМОЮ

О.М. Пономаренко, А.І. Самчук, Т.В. Огар, Е.С. Попенко  
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України  
03680, просп. акад. Палладіна, 34, Київ, Україна  
E-mail: popenko-ed@i.ua

Розроблено аналітичні схеми розчинення гірських порід, ґрунтів, рослин, грибів з класичним і мікрохвильовим розкладом. Ці схеми дозволили значно зменшити тривалість та працевіткість пробопідготовки, розроблено комплекс методик ІСР-МС визначення вмісту селену в гірських породах, ґрунтах, рослинах та грибах у діапазоні 0,1 ppb до 100 ppm з відносним стандартним відхиленням Sr 0,1–0,2. Розроблено високочутливу методику визначення селену, що дозволить експресно і ефективно проводити аналітичний контроль та екомоніторинг.

Визначено вміст селену в водоростях і чорних сланцях. Одержані дані про вміст та розподіл селену в грибах представників порядку Boletales. За результатами досліджень визначено, що дикорослі їстівні гриби мають підвищений вміст біоактивного мікроелементу селену 17–50 ppm.

**Вступ.** Селен – рідкісний розсіяний елемент, середній вміст його в земній корі становить  $n \times 10^{-5}$ . Чисто селенисті мінерали дуже рідкісні (берциманіт  $Cu_2Se$ , крукезіт  $(CuTlAg)_2Se$ , туанохуаріт  $B_2Se_3$ , клаусталіт  $PbSe$ , тіманіт  $HgSe$ , халькоменіт  $CuSeO_3 \times H_2O$ , агвілорит  $Ag_2S \times Ag_2Se$ ) [1]. При цьому селен виявлено майже у всіх геологічних породах: у магматичних породах його вміст досягає 0,05 мг/кг, найменша його концентрація відмічена в осадових породах – пісковиках та вапняках. Вміст селену зростає в такому ряду осадових порід: доломіти, вапняки, піщаники, глинисті осади, сланці (від 0,03 до 0,6 мг/кг) [1, 2]. Середній вміст селену у воді дорівнює, мкг/дм<sup>3</sup>: світовий океан – 0,09–0,20; у річкові води – 0,2; в морська вода – 0,1; в мінеральні води Криму, Карпат та Західної Європи – 1–50 [1].

Останнім часом селен все більше привертає увагу дослідників, оскільки має сильні протипухлинні та антиоксидантні властивості. Селен входить до низки ферментів (глутаміо-пероксидази), тіоредоксинредуктози, нейтрофілів), які складають ферментативну систему антиоксидантного захисту організму.

Есенціальність селену для людини встановлена в середині минулого століття. До організму людини селен надходить у складі продуктів тваринного та рослинного походження. Для організму людини встановлена "терапевтична доза" селену, яка складає до 185 мкг на добу.

© О.М. Пономаренко, А.І. Самчук,  
Т.В. Огар, Е.С. Попенко, 2012

Дефіцит селену в організмі людини зазвичай виникає внаслідок аліментарної незбалансованості і спостерігається в геохімічних провінціях із низьким вмістом селену в ґрунтах і природних водах.

Корекція селенового статусу населення є життєво необхідним завданням. У багатьох країнах – США, Німеччина, Росія, скандинавські країни запропоновано оздоровчі програми селенізації населення. На даний час розроблено багато селеновмісних вітамінів та біологічно активних добавок (БАД), основне призначення яких – корекція селенового статусу організму. Однак механізм дії більшості БАД не вивчено до кінця. З огляду на побічну негативну дію вони не можуть бути рекомендовані для регулярного вживання.

Відомо, що за умов надходження мікроелементів до організму у складі мінеральних вод, їхня "терапевтична доза" менша, ніж при використанні БАД чи фармацевтичних препаратів. Це особливо актуально для таких елементів як селен, що внаслідок надлишкового надходження чинить токсичний вплив на організм [4].

Однак у зв'язку з відсутністю до нашого часу високоефективних, чутливих і точних методів аналізу було надзвичайно складним аналітичним завданням визначення селену в об'єктах довкілля. Розробка чутливої методики визначення селену дозволить експресно і ефективно проводити аналітичний контроль та екомоніторинг.

Мета даної роботи – створення аналітичних схем пробопідготовки для ІСР-МС аналізу об'єктів довкілля (ґрунти, рослини, води) і використання їх

для визначення вмісту селену в природних водах, рослинах, ґрунтах і грибах.

**Об'єкти та методи досліджень.** Об'єктами досліджень були гірські породи, ґрунти, рослини та гриби.

У роботі використовували: концентровані кислоти  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ос. ч.), які додатково очищали за допомогою системи Subboiling. Воду із опором 18,2 мОм/см одержували за допомогою системи DIRECT-03 фірми MILLIPORE. Для побудови градувальних графіків застосовували стандартні розчини елементів *Fluka* (фірми SIGMA-OLDRICH, Швейцарія).

Розчинення проб проводили в мікрохвильовій печі ETNOS фірми MILISTONE (Італія). Робоча частота мікрохвильового випромінювання – 2450 МГц, максимальна потужність – 1600 Вт. Значення температури, часу розкладання природних об'єктів та контроль за параметрами під час проходження реакції в автоклавах задається та здійснюється сенсором із керамічним і тефлоновим покриттям та управляється терміналом із кольоровим монітором (VGA 640-480).

Реакції в автоклавах відбуваються автоматично відповідно до заданої програми, їх перебіг відображається на екрані комп'ютера.

Вміст селену визначали за допомогою маспектрометра з індукційно зв'язаною плазмою (ICP-MS) аналізатора *Element-2* (Німеччина). В якості внутрішнього стандарту використовували індій ( $^{115}\text{In}$ ), в якості зовнішнього – стандарти СГД-1А, СГД-2 (Інститут геохімії ім. А.П. Виноградова СВ РАН) [1].

**Аналітичні схеми, результати та їх обговорення.** Аналітична схема розкладання № 1.

Наважку 0,1 г досліджуваного матеріалу поміщали в тефлоновий автоклав промивали 10 мл азотної кислоти (густина 1,4 г/см<sup>3</sup>). Ротор встановлювали в МХ-піч, яку нагрівали за температури 220 °С протягом 30 хв. Після охолодження автоклава розчин переводили в платинові чашки і випаровували до вологих солей. Солі розчиняли, нагріваючи в 5 %-вій азотній кислоті. Розчин переливали в мірну колбу об'ємом 50 мл і доводили до мітки 5 %-вим розчином тієї ж кислоти.

**Аналітична схема розкладання № 2.** Метод ґрунтується на розкладанні матеріалу фтористоводневою й азотною кислотами МХ-печі. Наважку 0,25–0,1 г досліджуваного матеріалу поміщали в автоклав із фторопласту, змочували декількома краплями води, добавляли 10 мл азотної кислоти і 10 мл фтористоводневої кислоти, та нагрівали

за температури 220 °С протягом 30 хв. Потім розчин випаровували на водяній бані до утворення вологих солей, обмивали краї чашки водою, повторювали випаровування на піщаній бані до появи сухих солей. Залишок солей розчиняли, нагріваючи, та додавали 5 мл азотної кислоти. Одержаний розчин переливали в мірну колбу місткістю 50 мл і доводили об'єм до мітки 5 %-вою азотною кислотою.

**Аналітична схема розкладання № 3.** Метод ґрунтується на розкладанні проб у суміші азотної, фтористоводневої й сірчаної кислот в МХ-печі. Наважку проби 0,1–0,2 г поміщали в чашку зі скловуглецю, доливали 5 мл азотної, 2 мл фтористоводневої і 1 мл сірчаної або хлорної кислоти. Чашку нагрівали за 100 °С протягом 60 хв. Операцію розкладу речовини повторювали в суміші  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$  (1 : 1). Після охолодження автоклава, обмивали кришку посудини водою і випаровували розчин до вологих солей. Залишок розчиняли в 10 мл азотної кислоти (1 : 1), переливали розчин у мірну колбу місткістю 50 мл і доливали до мітки водою.

**Сорбційне концентрування та визначення неорганічних аніонних форм селену методом ICP-MS у грибах і рослинах.**

**Методика.** Наважку 0,25 г висушених рослин і грибів (< 80 °С) розтирали в агатовій ступці, перекладали пробу в чашку зі скловуглецю і розчиняли за схемою № 3.

Сорбцію селену проводили за динамічних умов на колонці (4 × 0,5 см), заповненій аніоном АВ-17 в  $\text{CH}_3\text{COO}$ - формі [3]. Смоли переводили в ацетатну форму, пропускали через колонку 3М розчину ацетату натрію і промивали водою.

Сорбцію селену здійснювали за рН 2–3. Необхідне рН розчину створювали за допомогою розчинів 3М  $\text{HCl}$  та 3М  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Швидкість пропускання розчину через колонку  $V = 1$  мл/хв.

Елюювання сорбованого селену проводили 1М розчином  $\text{HNO}_3$ . Елюати випаровували до об'єму 10 мл. Після проводили визначення Se за методом ICP-MS (табл. 1).

Аналіз одержаних результатів показав, що внаслідок проведення пробопідготовки селену може втрачатись під час операції розкладу випаруванням. Особливо значні втрати селену спостерігаються у процесі випаровування селенокислих розчинів на плитці, при цьому втрати можуть сягати до 80 %. Для пробопідготовки ґрунтів, сульфідних руд і мінералів для ICP-MS аналізу найбільш раціонально використовувати азотну кислоту.

## Визначення Se в об'єктах довкілля за допомогою методу мас-спектрометрії з індукційно зв'язаною плазмою

Таблиця 1. Результати визначення селену в об'єктах довкілля за допомогою методу ICP-MS

Об'єкт аналіза	Атестовано, ppm	Знайдено ICP-MS, ppm
Базальт ІВ-2	0,19	0,17
Базальт ІВ-3	0,06	0,05
Габро есектитове СГД-1А	1	0,9
Гірська порода трап СТ-1А	1,2	1,1
Дерново-підзолистий ґрунт (СДПС -1)	0,1	0,09
Дерново-підзолистий ґрунт (СДПС -2)	0,15	0,14
Чорні сланці	Немає даних	2,9
Червоні водорості	Немає даних	8–10
Білий гриб	Немає даних	10–50

Таблиця 2. Вміст Se в дикорослих грибах, мг/кг сухої маси

Порядок, родина, вид	< 0,5	0,5–1	1–5	5–10	10–20	20–50	>50
<i>Порядок болетальні, родина болетові</i>							
Білий гриб							
Дубовик							
Боровик сосновий							
Боровик літній							
Підосичник							
Підберезовик							
Польський гриб							
Моховик тріщинуватий							
<i>Порядок болетальні, родина маслякові</i>							
Маслюк звичайний							
<i>Порядок агарикальні, родина печерицеві (шампінйонові)</i>							
Печериця двоспорова							
Гриб-зонтик строкатий							
<i>Порядок агарикальні, родина мухоморові</i>							
Мухомор червоний							
Мухомор шишко-видний							

Згідно [4, 5], втрати селену спостерігаються тільки через випарування азотнокислих розчинів до сухого стану. Для повного розкладення проб найчастіше додають хлорну або сірчану кислоту. Суміш кислот має сильну окиснювальну здатність і руди

краще розкладаються. Однак випарування розчину до сухого стану спричиняє втрати селену, особливо через використання сірчаної кислоти та випарування до парів SO<sub>3</sub>.

Для розкладення органічної речовини найбільш доцільно використовувати суміш кислот HNO<sub>3</sub> і HClO<sub>4</sub> (2 : 1).

Аналітична схема № 1 може бути використана для розкладення карбонатів, фосфатів, ґрунтів і сульфідних руд. Аналітична схема № 2 найбільш придатна для розкладення ґрунтів, силікатних порід. Аналітичну схему № 3 рекомендовано для розкладення ґрунтів, рослин та водоростей.

Для розкладення органічної речовини силікатних порід мінералів використовували суміш HF : HNO<sub>3</sub> (3 : 1). Встановлено, що за умови використання цієї суміші кислот селен не втрачається.

В останні роки особливий інтерес учених викликає селен, його вміст та розподіл у рослинах та грибах. Це один із найважливіших мікроелементів у складі харчових продуктів і біологічно активних добавок. Сьогодні, зокрема, розробляють "грибні" біотехнології, спрямовані на отримання міцеліальної біомаси культивованих видів, насамперед дереворуйнівних, збагаченої селеном. Серед дикорослих і культивованих грибів максимальну концентрацію селену виявлено в плодкових тілах білого гриба, мухомора червоного (*Amanita muscaria*), гриба-зонтика строкатого (*Macrolepiota procera*), кільцевика (*Stropharia rugosoannulata*), опенька лугового (*Marasmius oreades*) [1, 2]. Аналіз отриманих даних свідчить, що частка селену в плодкових тілах білого гриба (у межах від 17,94 до 32,48; сер. – 25,22 мг/кг с.в.) і дубовика (15,9 мг/кг с.в.) суттєво перевищувала його вміст не лише в плодкових тілах дикорослих і культивованих грибів, але і в інших досліджуваних болетальних видів (табл. 2).

Отже, активне застосування в народній медицині білого гриба і червоного мухомора як протипухлинних засобів пов'язане не лише зі специфічною дією грибних полісахаридів, але й із високим вмістом у них селену. Проте форми сполук цього мікроелемента в плодкових тілах грибів і ступінь їх засвоєння організмом людини потрібно додатково вивчати.

**Висновки.** Розроблено аналітичні схеми розчинення гірських порід, ґрунтів, рослин, грибів, як і з класичним, так і з мікрохвильовим розкладом. Одержані аналітичні схеми дозволили значно зменшити тривалість та працемісткість пробопідготовки, розроблено комплекс методик ICP-MS визначення вмісту селену в гірських породах, ґрунтах,

рослинах та грибах, в діапазоні 0,1 ppb до 100 ppm з відносним стандартним відхиленням Sr 0,1–0,2.

Визначено вміст селену в водоростях, чорних сланцях. Одержані дані про вміст та розподіл селену в грибах представників роду *Boletales*. Одержані дані свідчать, що дикорослі їстівні гриби мають підвищений вміст селену 17–50 ppm.

Експериментальні дані показали, що аналітична схема № 1 може бути застосована для розкладення карбонатів, фосфатів, ґрунтів і сульфідних руд; схема № 2 – для ґрунтів і силікатних порід; схема № 3 – ґрунтів, рослин і водоростей.

Надійшла 06.11.2012.

1. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. – М., 1997. – т. 5. – 575 с.
2. Кабата-Пендиас А. Микроэлементы в почвах и растениях. – М.: Мир, 1989. – 385 с.
3. Мархол М. Ионнообменники в аналитической химии. – М.: Мир, 1985 – 540 с.
4. Назаренко И.И., Ермаков А.Н. Аналитическая химия селена и телура. М.: Наука, 1971. – 248 с.
5. Шестопалов В.М., Пономаренко О.М., Моисеев А.Ю. та ін. Селен у природних мінеральних водах західних регіонів України. // Мінерал. журн. – 2011. – 33. с. 89–95.

Пономаренко А.Н., Самчук А.И., Огарь Т.В., Попенко Э.С. **Определение селена в объектах окружающей среды с помощью метода масс-спектрометрии с индукционно связанной плазмой.** Разработаны аналитические схемы растворения горных пород, почв, растений, грибов с классическим и с микроволновым раскладом. Эти схемы позволили значительно уменьшить продолжительность и трудоемкость пробоподготовки, разработан комплекс методик ICP-MS определения содержания селена в горных породах, почвах, растениях и грибах, в диапазоне 0,1 ppb до 100 ppm с относительным стандартным отклонением Sr 0,1–0,2. Разработана высокочувствительная методика определения селена, позволяющая экспресно и эффективно проводить аналитический контроль и экомониторинг.

Определено содержание селена в водорослях и черных сланцах. Получены данные о содержании и распределении селена в грибах представителей порядка *Boletales*. Они свидетельствуют, что дикорастущие съедобные грибы имеют повышенное содержание биоактивного микроэлемента селена 17–50 ppm.

Ponomarenko O., Samchuk A., Ogar T., Popenko E. **Determination of selenium in environmental samples by mass spectrometry with inductively coupled plasma.** The analytical scheme dissolution of rocks, soils, plants, fungi, as a classic, so a microwave schedule. The analytical scheme has significantly reduced labor intensity and duration of sample preparation, developed a set of techniques ICP-MS determination of selenium in rocks, soils, plants and fungi in the range of 0,1 ppb to 100 ppm with a relative standard deviation Sr 0,1–0,2. It is developed a high-sensitivity technique of definition of selenium that will allow to spend the analytical control and ecological monitoring quickly and effectively. Defined selenium content in algae, black shales. The data on the content and distribution of selenium in mushrooms representatives of the order *Boletales*. The data suggest that wild edible mushrooms have high content of bioactive trace mineral selenium 17–50 ppm.